

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132706

(43)Date of publication of application : 07.05.1992

(51)Int.Cl.

C08F 8/12
C08F 8/32
C08F 8/42

(21)Application number : 02-255508

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1990

(72)Inventor : MATSUNAGA TOSHIKI
YOSHIDA MASATOSHI
NAMURA ICHIRO
IZUMIBAYASHI MASUJI

(54) PRODUCTION OF TERECHLIC POLYMER HAVING TERMINAL HYDROXYL GROUPS

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively obtain the title polymer for coating, etc., capable of carrying out terminal acryloylation by polymerizing a monomer in the presence of a specific halogen compound and polymerization initiator to afford a halogen-ended polymer, converting the terminal group into hydroxyl group by a substitution reaction.

CONSTITUTION: (C) A polymerizable monomer (e.g. butyl acrylate) is polymerized in the presence of (A) a halogenated compound (e.g. methane diiodide) expressed by the formula (R1 is 1-8C divalent hydrocarbon; X1 and X2 are bromine or iodine) and (B) polymerization initiator [e.g. 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)] at an amount of the component C which is 0.01-10 times (by mol) larger than amount of the component A to afford a halogen-ended terechelic polymer and then the terminal group of the polymer is converted into hydroxyl group by utilizing a substitution reaction using an aqueous solution of sodium hydroxide, etc., to provide the objective hydroxyl group-ended terechelic polymer.

R : X : X :

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-132706

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)5月7日

C 08 F 8/12
8/32
8/42MGH
MHL
MHU8016-4 J
8016-4 J
8016-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全13頁)

⑤ 発明の名称 水酸基末端テレケリックポリマーの製法

⑪ 特 願 平2-255508

⑫ 出 願 平2(1990)9月25日

⑦ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑦ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑦ 発 明 者 名 村 一 郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑦ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑦ 出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

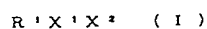
明 細 書

1 発 明 の 名 称

水酸基末端テレケリックポリマーの製法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1. 一 般 式 (I)



(式中、 R^1 は $C_1 \sim C_8$ の2価の炭化水素基、
 X^1 および X^2 はそれぞれ独立して異素または
ヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物
(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該
ハロゲン化合物(a)に対して0.01~1
0倍モル量の重合性単量体(c)を重合して
ハロゲン末端テレケリックポリマーを得、つ
いで該ハロゲン末端テレケリックポリマーの
末端基を置換反応を利用して水酸基に変換す
ることを特徴とする水酸基末端テレケリック
ポリマーの製法。

2. 置換反応が塩基性炭素(d)存在下の加水
分解である請求項1に記載の製法。

3. 塩基性炭素(d)がアルカリ金属を含んで
なる化合物である請求項2記載の製法。

4. 置換反応が塩基性炭素(e)存在下のハロ
ゲン末端テレケリックポリマーと、一般式(II)



(式中、 R^2 は置換基を有しても良い $C_1 \sim C_8$
の2価の炭化水素基である。)

および/または一般式(III)

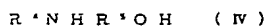


(式中、 R^2 は置換基を有しても良い $C_1 \sim C_8$
の2価の炭化水素基であり、 n は1~10
00の整数である。)で表されるジオール化
合物(f)である請求項1記載の製法。

5. 塩基性炭素(e)がアルカリ金属を含んで
なる化合物である請求項4記載の製法。

6. 置換反応がハロゲン末端テレケリックポリ
マーと、一般式(IV)

特開平4-132706(2)



(式中、 R^4 は水素または C_{11} のアルキル基、 R^3 は C_{11} の2価の炭化水素基である。)で表される水酸基含有アミン化合物(8)との反応である請求項1記載の製法。

7. 水酸基含有アミン化合物(8)が2級アミン化合物である請求項6記載の製法。
8. 置換反応がハロゲン末端テレケリックポリマーと、一般式(V)



(式中、 R^5 は C_{11} の2価の炭化水素基、 M はアルカリ金属である。)で表される水酸基含有カルボン酸塩化合物(h)との反応である請求項1記載の製法。

9. 重合性単量体(c)がアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを含んでなる請求項1記載の製法。
10. ハロゲン化合物(a)がヨウ素化合物である請求項1記載の製法。

がもつ特徴を充分に発揮させることができるという大きな利点をもつ。そのため、各種樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として非常に有用である。その中でも水酸基末端テレケリックポリマーは、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの原料として工業的にも非常に有用である。現在、工業的に利用されているテレケリックポリマーとしてはポリエーテル系、ポリエステル系などが一般的であるが、耐候性、耐水性の悪さなどが欠点として残されている。一方、ビニル系テレケリックポリマーは工業的に合成することが容易ではなく、一部ポリブタジエンのテレケリックポリマーが知られているが、これはポリエーテル系、ポリエステル系のテレケリックポリマーの欠点を十分に解消したものではない。特に、ポリエーテル系およびポリエステル系テレケリックポリマーの持つ欠点はアクリル系テレケリックポリマーにより解決すると考えられるが、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体を用いるテレケリック

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、それ自身末端反応性基を有する重合体として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大変有用であると共に、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの末端官能基を有するビニル系架橋剤などに容易に変換が可能である水酸基末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

(従来技術および本発明が解決しようとする問題点)

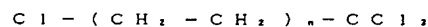
テレケリックポリマーは理想的にはその両末端に各1つずつの官能基を有しており、そのためポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂などの各種樹脂原料として用いた場合、材料の物性を損なう未反応物がなく確実に樹脂構造のなかに組み込まれ、かつ、反応点間(架橋点間)距離が一定となり均一な構造をつくるため、テレケリックポリマー自身

ポリマーの工業的製法は現在まだ確立されていないのが現状である。

塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子は反応性に富む官能基であり、このようなハロゲン原子を重合体の両末端に有するハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、末端ハロゲン原子の加水分解、ジオール化合物または水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などとの置換反応を利用することにより末端に水酸基を有するテレケリックポリマーを容易に合成することが可能である。

重合体の両末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体をつくる手法として従来より、四塩化炭素などを連鎖移動剤とするテロメル化反応がある。

その代表的なものとして四塩化炭素を用いたエチレンの重合が挙げられる。この反応により得られた重合体は、



($n=1\sim10$)という構造をしており、両末端にハロゲン原子を有しているがその末端ハロゲン

特開平4-132706(3)

原子の個数は1個、3個と不均一であり、加水分解反応や、ジオール化合物または水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などとの置換反応を行っても、片方の末端にある3個のハロゲン原子のうち1個だけ反応したもの、2個反応したもの、3個とも反応したものと反応後の構造、が不均一になり、理想的なテレケリックポリマーを合成することはできない。

本発明の目的は、それ自身末端反応性基を有する重合体として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大変有用でありながら、合成が煩雑かつ困難であった水酸基末端テレケリックポリマーをテロメル化反応により合成したハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、その末端ハロゲン原子を置換反応を利用して水酸基に変換することにより、容易かつ安価に製造する方法を提供することにある。

(問題を解決するための手段および作用)

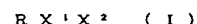
重合体(c)を重合してハロゲン末端テレケリックポリマーを得、ついで該ハロゲン末端テレケリックポリマーを置換反応を利用して水酸基に変換することを特徴とする水酸基末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

本発明に用いられる一般式(I)で表されるハロゲン化合物(a)としては、例えばジブロモタン、1, 1-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 5-ジブロモペンタン、1, 6-ジブロモヘキサン、1, 7-ジブロモヘプタン、1, 8-ジブロモオクタン、1, 2-ジブロモエチレン、2, 3-ジブロモプロペン、ジヨードメタン、1, 1-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレン、ブロモヨードメタン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

これらのうちで、ジヨードメタン、1, 1-ジ

本発明者らは、1分子中に臭素および/またはヨウ素からなるハロゲン原子を2つ含む化合物、および重合開始剤の存在下、重合性単量体を重合させる方法により得られたハロゲン末端テレケリックポリマーの末端にある高反応性のハロゲン原子を加水分解またはジオール化合物もしくは水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などと置換反応を行うことにより、該重合性単量体がアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルなどの極性単量体などを含む場合においても水酸基末端テレケリックポリマーを容易かつ安価に合成できることを見だし、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は一般式(I)



(式中、RはC₁～C₈の2価の炭化水素基、X¹、X²はそれぞれ独立して臭素またはヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該ハロゲン化合物(a)に対して0.01～10倍モル量の重合性単

ヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレンなどのヨウ素化合物は連鎖移動定数が大きく、テロメル化の効率がよく、生成するテレケリックポリマーの末端ハロゲン官能基数(Fn(X))が高くなる(2.0に近づく)ので非常に好ましい。

また、本発明で用いられる重合性単量体(c)としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-N,N-ジメチルアミノエチルおよびその4級塩、ポリエチレンオキサイドのモノアクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアシル、

特開平4-132706(4)

メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2-N, N-ジメチルアミノエチルおよびその 4 級塩、ポリエチレンオキサイドのモノメタクリル酸エステルなどのメタクリル酸エステル類；マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、スチレンスルホン酸などのスチレン誘導体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアarylマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有重合性単量体；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル、ビバリン酸

ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ブタジエン、イソブレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上の混合物で使用する事ができる。

これらのうちで、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類を用いると、ポリマー系およびポリエステル系テレケリックポリマーでは得られない良好な耐熱性や耐水性を持ったテレケリックポリマーが得られるので、アクリル酸エステル類および／またはメタクリル酸エステル類を必須に用いるのが好ましく、重合性単量体(c)中、50～100重量%の割合で用いるのがより好ましい。

重合性単量体(c)はハロゲン化合物(a)に対して0.01～10倍モルの量で用いなければならない。使用量が0.01倍モル未満となると、重合の進行が妨げられ重合率が低くなる。また、10倍モルを超えると連鎖移動が十分に起こらず、生成重合体の末端ハロゲン官能基数が低

くなる。好ましくは、0.1～5倍モルの範囲である。

重合開始剤(b)は従来から重合性単量体のラジカル重合に用いられるものであれば制限なく使用することができる。その使用量は得られるテレケリックポリマーの性状に応じて広い範囲とすることができるが、ハロゲン化合物(a)／重合開始剤(b)のモル比が50～500の範囲となる量で用いるのが好ましい。該モル比が50未満では、ハロゲン化合物(a)への連鎖移動が不十分となり、得られるポリマーの末端ハロゲン官能基数が減少したり、500を超えると重合の進行が妨げられ重合率が低下する場合がある。

重合に際して該ハロゲン化合物(a)、重合性単量体(c)、重合開始剤(b)以外に必要なに応じて溶剤を添加することは自由である。ただし、連鎖移動定数の大きい、例えば連鎖移動定数が 1×10^{-4} 以上の溶剤を多量に用いるのは、得られるポリマーの末端ハロゲン官能基数が減少するので好ましくない。重合温度は任意に選べるが、

20～120℃が好ましく、20～80℃がさらに好ましい。そして、2分子停止が起こった際にも、不均化停止による重合体末端二重結合の生成を避け、再結合停止により末端ハロゲン官能基数を減少させることなく、ポリマーの両末端にハロゲン原子を効率よく導入するため、20～50℃が特に好ましい。

重合開始剤(b)の具体例としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノベンタン酸)、などのアゾ系開始剤；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ヒバロイル、ジ第三ブチルパーオキサイド、などの過酸化化合物系開始剤； Fe^{2+} /過酸化水素、過酸化水素/アスコルビン酸、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンなどのレドックス系開始剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上

特開平4-132706(5)

の混合物で使うことができるが、重合を低温で行う方がより好ましいため、これらの開始剤の中でも2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、イソブチルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ヒパロイル、レドックス系開始剤などがより好ましい。

本発明の方法においては、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子を置換反応を利用して水酸基に変換する。置換反応の種類は特に限定されないが、反応効率やテレケリックポリマーの主鎖や側鎖の切断を起こしにくい点で次に挙げる4つの方法が有利である。

1. 加水分解反応
2. ジオール化合物との置換反応
3. 水酸基を有するアミン化合物との置換反応
4. 水酸基を有するカルボン酸塩化合物との置換反応

以下に上記の各置換反応について詳しく述べる。

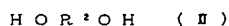
ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解に用いられる塩基性触媒(d)

ましくは1~10倍モル量、より好ましくは3~5倍モル量である。

また、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の溶媒には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマー、塩基性触媒(d)および水を反応中より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該加水分解反応に相間移動触媒などの添加物を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の温度は任意に選べるが、20℃~100℃が好ましく、20℃~60℃がさらに好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子との置換反応に用いられる一般式(II)



は一般の有機ハロゲン化合物の加水分解に用いられる塩基性化合物であればかまわないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属を含んでなる化合物が好ましく、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の塩基性触媒(d)とハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子のモル比は、塩基性触媒(d)がハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、塩基性触媒(d)がハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子に対して少なすぎれば加水分解が定量的に進行しないし、逆に多すぎるとハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子以外に該ポリマーの側鎖まで加水分解してしまう恐れがでてくる。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対する塩基性触媒(d)の添加量は好

(式中、R²は置換基を有しても良いC₁~C₁₀の2価の炭化水素基である。)

および/または一般式(III)



(式中、R²はC₁~C₁₀の2価の炭化水素基であり、nは1~1000の整数である。)で表されるジオール化合物(I)としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、ビスフェノール、ビスフェノールの水添物およびジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールなどのポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの1種、または2種以上の混合物で使うことができる。

特開平4-132706(6)

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物との置換反応に用いられる塩基性触媒(e)は一般の有機ハロゲン化合物とアルコールの置換反応に用いられる塩基性化合物であればかまわないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属を含んでなる化合物が好ましく、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(f)の置換反応時のモル比は、ジオール化合物(f)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端の水酸基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、ジオール化合物(f)がポリマー末端ハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子

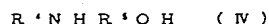
に対するジオール化合物(f)の添加量は好ましくは3倍モル量以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(f)の置換反応時に用いられる溶剤には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマー、塩基性触媒(e)およびジオール化合物(f)を反応中、より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該置換反応に相同移動触媒などの添加剤を加えるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(f)の置換反応時の温度は任意に選べるが、20℃～100℃が好ましく、20℃～60℃がさらに好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロ

ゲン原子との置換反応に用いられる一般式(IV)、



(式中、 R^1 は水素またはC₁～C₁₀のアルキル基、 R^2 はC₁～C₁₀の2価の炭化水素基である。)で表される水酸基含有アミン化合物(g)としては、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、N-メチル-3-ヒドロキシプロピルアミン、4-ヒドロキシブチルアミン、N-メチル-4-ヒドロキシブチルアミン、6-ヒドロキシヘキシルアミン、N-メチル-6-ヒドロキシヘキシルアミン、8-ヒドロキシオクタールアミン、N-メチル-8-ヒドロキシオクタールアミン、12-ヒドロキシドデシルアミン、N-メチル-12-ヒドロキシドデシルアミン、18-ヒドロキシオクタデシルアミン、N-メチル-18-ヒドロキシオクタデシルアミンなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができる。

水酸基含有アミン化合物(g)は1または2級

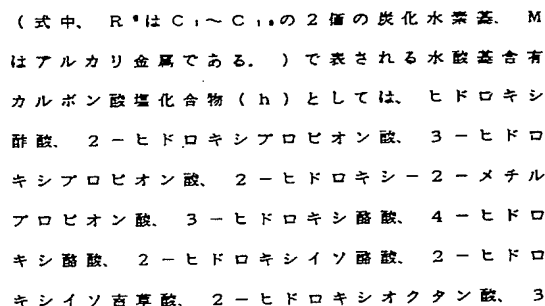
アミン化合物であればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端のアミン基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、水酸基含有アミン化合物(g)が2級アミン化合物である方が好ましい。

また、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物(g)の置換反応時のモル比は、水酸基含有アミン化合物(g)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端の水酸基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、水酸基含有アミン化合物(g)がポリマー末端ハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対する水酸基含有アミン化合物(g)の添加量は好ましくは3倍モル量以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物(8)の置換反応でこれらの他に溶媒、触媒および相間移動触媒などの添加剤を用いることは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物(8)の置換反応の反応温度は任意に選ぶことができるが、好ましくは20℃～100℃で、より好ましくは20℃～60℃である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロ
ゲン原子との置換反応に用いられる一般式 (V)



3倍モル量以上、より好ましくは5倍モル量以上がよい。ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物(h)の置換反応時に用いられる溶剤には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマーおよび水酸基含有カルボン酸塩化合物(h)を反応中、より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものやこれらの高極性溶媒と水との混合溶剤などが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該置換反応に触媒、相同移動触媒などの添加剤を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物(h)の置換反応の反応温度は任意に選ぶことができるが、好ましくは20℃～100℃、より好ましくは20℃～60℃である。

ーヒドロキシオクタン酸、 2-ヒドロキシデカン酸、 3-ヒドロキシデカン酸、 2-ヒドロキシドデカン酸、 3-ヒドロキシドデカン酸、 2-ヒドロキシウンデカン酸、 3-ヒドロキシウンデカン酸、 2-ヒドロキシドデカン酸、 3-ヒドロキシドデカン酸、 2-ヒドロキシトリデカン酸、 3-ヒドロキシトリデカン酸、 2-ヒドロキシテトラデカン酸、 3-ヒドロキシテトラデカン酸、 2-ヒドロキシペンタデカン酸、 3-ヒドロキシペンタデカン酸、 2-ヒドロキシヘキサデカン酸、 3-ヒドロキシヘキサデカン酸、 12-ヒドロキシステアリン酸、 12-ヒドロキシオレイン酸などのナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用することができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) の置換反応時のモル比は、水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、好ましくは、

テレケリックポリマーの末端官能基数は理想的には1分子中2.0個であるが、官能基が2.0より少なくとも工業的有用性が失われるものではなく、1分子中の平均末端水酸基官能基数が1.8程度より大きければほぼ理想的なものと同等の物性を発揮することができる。また、平均末端水酸基官能基数が1.5以上であれば多くの工業分野で好ましく利用することができ、さらに、1.0より大きいものであればある程度テレケリックポリマーとしての特徴を発揮することができ、工業的価値がある。

本発明の水酸基末端テレケリックポリマーは、その末端水酸基の反応性を利用して、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として各種用途に用いることができるほか、（メタ）アクリル酸（クロライド）や２－イソシアネートエチルメタクリレートなどと反応させ、架橋剤として有用な重合性不飽和基末端テレケリックポリマーなどに容易に変換することもでき、その応用範囲は極めて幅広いもので

特開平4-132706(8)

ある。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが、これらは例示の目的で挙げたもので本発明範囲を制限するものではない。また、以下において部、%はそれぞれ重量部、重量%を表す。

参考例1.

滴下ロート2個、攪はん機、窒素導入管、温度計および逆流冷却器を備えたフラスコに、ジヨードメタン500部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら43℃に加熱した。そこに、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(V-70、和光純薬製、以下V-70と記す)2. 9部、ジオキサン200部からなる混合物およびアクリル酸ブチル246部を7時間かけて滴下した。滴下中は温度を41~45℃に保持し、さらに滴下終了後2時間同温度で攪はんを続け重合を終了させ、重合体

逆流冷却器を取り付けたフラスコに重合体〔1〕51部とテトラヒドロフラン200部および35%水酸化ナトリウム水溶液6. 9部を仕込み、60℃で6時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、1%硫酸水溶液で1回、その後イオン交換水で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体〔1'〕を得た。

該重合体〔1'〕の性状は数平均分子量(M_n)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0. 0%、末端OH官能基数(F_n(OH))2. 0というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例2~4.

実施例1において、加水分解に用いるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、塩基性触媒の種類、量、および反応温度を第3表に示した通りとする以外は実施例1と同様の操作を行い重

合体〔1〕の溶液を得た。この時の固形分温度より計算した重合率は100%であった。続いて、この重合体〔1〕の溶液を5mmHgに減圧し45~50℃に加熱することにより残存ジオキサン、ジヨードメタンを留去し、さらにエタノール/水系で再沈澱後、減圧下45℃で乾燥を行い得られた重合体〔1〕を精製した。精製後の重合体〔1〕の性状は、数平均分子量(M_n)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率4. 9%、末端よう素官能基数(F_n(I))2. 0というものであった。

参考例2~6.

参考例1において重合性単量体、連鎖移動剤(ハロゲン化合物)および重合開始剤の種類、量を第1表に示した通りとする以外は参考例1と同様にして重合体〔2〕~〔6〕を得た。該重合体〔2〕~〔6〕の性状は第2表に示したようなものであった。

実施例1.

重合体〔2'〕~〔4'〕を得た。該重合体〔2'〕~〔4'〕の性状は第4表に示したようなものであった。

実施例5.

逆流冷却器を取り付けたフラスコに重合体〔1〕51部とエチレングリコール3. 7部、テトラヒドロフラン200部および35%水酸化ナトリウム水溶液3. 4部を仕込み、25℃で6時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、1%硫酸水溶液で1回、その後イオン交換水で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体〔5'〕を得た。該重合体〔5'〕の性状は数平均分子量(M_n)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0. 0%、末端OH官能基数(F_n(OH))1. 9というものであった。

また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例6. 7.

特開平4-132706(9)

実施例5において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、ジオール化合物の種類、量、塩基性触媒の種類、量および反応温度を第5表に示した通りとする以外は、実施例5と同様の操作を行い、重合体〔6'〕、〔7'〕を得た。該重合体〔6'〕、〔7'〕の性状は第6表に示したようなものであった。

実施例8.

還流冷却器を取り付けたフラスコに重合体〔1〕51部とN-メチルエタノールアミン4.5部およびテトラヒドロフラン200部を仕込み、60℃で6時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、余分なN-メチルエタノールアミンおよびテトラヒドロフランをエバポレーションにより除去し、アセトン/水系で再沈澱を3度行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体〔8'〕を得た。該重合体〔8'〕の性状は数平均分子量(Mn)5200(蒸気圧分子量測定装置(VPO))により測定)、元素分析によるよう素含有率0.0%、末端O

で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体〔11'〕を得た。該重合体〔11'〕の性状は数平均分子量(Mn)5300(蒸気圧分子量測定装置(VPO))により測定)、元素分析によるよう素含有率0.3%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.8というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例12、13.

実施例11において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、水酸基含有カルボン酸塩化合物の種類、量および反応温度を第9表に示した通りとする以外は、実施例11と同様の操作を行い、重合体〔12'〕、〔13'〕を得た。該重合体〔12'〕、〔13'〕の性状は第10表に示したようなものであった。

実施例14、15.

実施例1において35%水酸化ナトリウム水溶

H官能基数(Fn(OH))1.9というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例9、10

実施例8において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、水酸基含有アミン化合物の種類、量および反応温度を第7表に示した通りとする以外は、実施例8と同様の操作を行い、重合体〔9'〕、〔10'〕を得た。該重合体〔9'〕、〔10'〕の性状は第8表に示したようなものであった。

実施例11.

還流冷却器を取り付けたフラスコに重合体〔1〕51部、テトラヒドロフラン200部とヒドロキシ酢酸ナトリウム9.8部、イオン交換水50部およびテトラn-ブチルアンモニウムブロマイド1.5部を仕込み、60℃で12時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、イオン交換水

液の添加量を第11表に示した通りとする以外は、実施例1と同様の操作を行い、重合体〔14'〕、〔15'〕を得た。該重合体〔14'〕、〔15'〕の性状は第11表に示したようなものであった。

実施例16.

実施例5においてエチレングリコールの添加量を1.4部とする以外は、実施例5と同様の操作を行い、重合体〔16'〕を得た。該重合体〔16'〕の性状は数平均分子量(Mn)7400(蒸気圧分子量測定装置(VPO))により測定)、元素分析によるよう素含有率0.9%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.6というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例17.

実施例8においてN-メチルエタノールアミンの添加量を1.8部とする以外は、実施例8と同様の操作を行い、重合体〔17'〕を得た。該

特開平4-132706(10)

重合体(17')の性状は数平均分子量(Mn)6200(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率1.2%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.5というものであった。また、酸値の測定より重合体の炭鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例18.

実施例11においてヒドロキシ酢酸ナトリウムの添加量を3.9部とする以外は実施例11と同様の操作を行い重合体(18')を得た。該重合体(18')の性状は数平均分子量(Mn)5900(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率1.7%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.3というものであった。

比較参考例1.

参考例1においてアクリル酸ブチルの量を24部とし、ジヨードメタン500部の代わりにジクロロメタン15900部(重合性単量体/ジクロ

ロメタンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(ジクロロメタン/V-70のモル比は400)、ジオキサンを300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(1)を得た。該比較参考用重合体(1)の性状は第12表に示した通りであった。

比較参考例2.

参考例1においてジヨードメタン500部の代わりに1,12-ジブロモドデカン58400部(重合性単量体/1,12-ジブロモドデカンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(1,12-ジブロモドデカン/V-70のモル比は400)、ジオキサンの量を300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(2)を得た。該比較参考用重合体(2)の性状は第12表に示した通りであった。

比較参考例3.

参考例1においてジヨードメタンの量を34.3部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は15)とし、初期、釜にジオキサン500部を加

えた以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(3)を得た。該比較参考用重合体(3)の性状は第12表に示した通りであった。

比較参考例4.

参考例1においてジヨードメタンの量を62000部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は0.0083)、V-70の量を179部(ジヨードメタン/V-70のモル比は400)とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(4)を得た。該比較参考用重合体(4)の性状は第12表に示した通りであった。

比較例1.

実施例1において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(1)1130部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例1と同様の操作を行い比較重合体(1')を得た。該比較重合体(1')の性状は数平均分子量(Mn)118000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官

能基数(Fn(OH))0.5というものであった。

比較例2.

実施例5において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(2)1020部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例5と同様の操作を行い比較重合体(2')を得た。該比較重合体(2')の性状は数平均分子量(Mn)110000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官能基数(Fn(OH))0.5というものであった。

比較例3.

実施例8において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(3)970部を用い、テトラヒドロフランの量を1000部とする以外は実施例8と同様の操作を行い比較重合体(3')を得た。該比較重合体(3')の性状は数平均分子量(Mn)100000(標準ポリスチレンに

特開平4-132706(11)

よる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官能基数(Fn(OH))0.6というものであった。比較例4。

実施例11において重合体〔1〕51部の代わりに比較参考用重合体〔3〕970部を用い、テトラヒドロフランの量を1000部、テトラノブチルアンモニウムブロマイドの量を15部とする以外は実施例11と同様の操作を行い比較重合体〔4'〕を得た。該比較重合体〔4'〕の性状は数平均分子量(Mn)103000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.02%、末端OH官能基数(Fn(OH))0.5というものであった。

〔発明の効果〕

本発明は、それ自身ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂など各種樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として有用であり、またアクリロイル基、メタクリロイル基など重合性不飽和末

端を有する架橋利用テレケリックポリマーの前駆体としても利用でき、応用範囲が非常に広く、工業的に極めて有用な水酸基末端テレケリックポリマーを容易にかつ安価に製造できる方法である。

本発明を用いることにより、これまで困難であったアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体も含めた幅広い重合性単量体から工業的に有利なラジカル重合を用いて容易かつ安価に末端水酸基テレケリックポリマーを製造することができるようになった。

第1表

参考例	重合性単量体	連鎖移動剤 (ハロゲン化合物)		重合開始剤		
		重量部	重量部		重量部	
2	スチレン	187	ジプロモメタン	313	第三ブチル過酸化ジバロイル	3.1
3	アクリル酸 2-エチル ヘキシル スチレン	241 59	1, 2-ジ ヨードエタ ン	250	〃	〃
4	メタクリル 酸メチル スチレン アクリロニ トリル	94 99 10	ジプロモメ タン	650	第三ブチル過酸化 ジバロイル	3.3
5	メタクリル 酸メチル フェニルマ レイミド	95 151	ジヨードメ タン	500	〃	〃

第2表

重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOにより 測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端ハロゲン官能基数 (原子/ポリマー1分 子)
〔2〕	98	61000*	0.24	1.8
〔3〕	98	9900	2.4	1.9
〔4〕	97	32000*	0.48	1.9
〔5〕	98	5600	4.4	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

特開平4-132706(12)

第3表

重合体	ハロゲン末端テレケリックポリマー	塩基性触媒		反応温度(℃)
		重量部	重量部	
[2']	重合体[2]	61	35%水酸化カリウム水溶液	25
[3']	重合体[3]	99	10%炭酸水素ナトリウム水溶液	60
[4']	重合体[4]	320	35%水酸化ナトリウム水溶液	40
[5']	重合体[5]	56	10%炭酸カリウム水溶液	60

第4表

重合体	数平均分子量(VPOにより測定)	ハロゲン含有率(wt%)	末端水酸基官能基数(モル/ポリマー1モル) **
[2']	61000 *	0.0	1.8
[3']	9900	0.1	1.8
[4']	32000 *	0.0	1.9
[5']	5600	0.1	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第5表

重合体	ハロゲン末端テレケリックポリマー	ジオール化合物		塩基性触媒	反応温度(℃)
		重量部	重量部		
[6']	重合体[2]	61	ポリエチレン glycol *	35%水酸化ナトリウム水溶液	60
[7']	重合体[3]	99	1,4-ブタンジオール	35%水酸化ナトリウム水溶液	25

* PEG600(平均分子量600、水酸基価187、三洋化成工業(株)製)

第6表

重合体	数平均分子量(VPOにより測定)	ハロゲン含有率(wt%)	末端水酸基官能基数(モル/ポリマー1モル) **
[6']	64000 *	0.0	1.8
[7']	10000	0.0	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第7表

重合体	ハロゲン末端テレケリックポリマー	水酸基含有アミン化合物		反応温度(℃)
		重量部	重量部	
[9']	重合体[4]	160	エタノールアミン	60
[10']	重合体[5]	56	3-ヒドロキシプロピルアミン	25

第9表

重合体	ハロゲン末端テレケリックポリマー	水酸基含有カルボン酸塩化合物		反応温度(℃)
		重量部	重量部	
[12']	重合体[3]	99	2-ヒドロキシプロピルカルボン酸ナトリウム塩	60
[13']	重合体[5]	56	2-ヒドロキシプロピルカルボン酸ナトリウム塩	60

第8表

重合体	数平均分子量(VPOにより測定)	ハロゲン含有率(wt%)	末端水酸基官能基数(モル/ポリマー1モル) **
[9']	32000 *	0.0	1.9
[10']	5800	0.0	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第10表

重合体	数平均分子量(VPOにより測定)	ハロゲン含有率(wt%)	末端水酸基官能基数(モル/ポリマー1モル) *
[12']	10000	0.2	1.7
[13']	6200	0.3	1.8

* アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

特開平4-132706(13)

第 1 1 表

重合体	35%水酸化 ナトリウム 添加量 (部)	数平均分子量 (VPOによ り測定)	ハロゲン 含有率 (wt%)	末端水酸基 官能基数 (mol/ポリマ ー1mol) *	備 考
[14']	2.3	5500	1.2	1.5	
[15']	3.4	5100	0.0	2.0	側鎖の加水分解がかなり認められた。

* アセチル化法 (JIS K 1557に準拠) により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO (GPC) より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第 1 2 表

比較用 重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOに より測定)	ハロゲン 含有率 (wt%)	末端ハロゲン 官能基数 (原子/ポリ マー1分子)	備 考
(1)	97	113000 *	0.02	0.6	ハロゲン化合物 としてジクロロ メタン使用
(2)	98	102000 *	0.05	0.7	ハロゲン化合物 として1, 12 -ジブロモデ カン使用
(3)	99	97000 *	0.09	0.7	重合性単量体/ ジヨードメタン のモル比が15
(4)	33	690	36.8	2.0	重合性単量体/ ジヨードメタン のモル比が0. 0083

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。